

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **2002080823 A**

(43) Date of publication of application: **22.03.02**

(51) Int. CI

**C09K 3/00**  
// **C08K 3/22**  
**C08K 3/24**  
**C08L101/00**

(21) Application number: **2000272901**

(22) Date of filing: **08.09.00**

(71) Applicant: **ADACHI KINYA MASUI  
TOSHIYUKI**

(72) Inventor: **ADACHI KINYA  
MASUI TOSHIYUKI**

**(54) ULTRAVIOLET RAY INSULATING AGENT**

(57) Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide an ultraviolet ray insulating agent effective for insulating an UV-A ultraviolet ray.

**SOLUTION:** This ultraviolet ray insulating agent comprises particles having a band gap energy of 2.5-3.2

eV and an average particle diameter in the range of 1-500 nm. The particle comprises inorganic oxides, and prepared especially by compounding 0.005-30 mol% of at least one selected from the group consisting of titanium oxide, zinc oxide, iron oxide, aluminum oxide, nickel oxide, and cobalt oxide to potassium oxide, and it is a solid solution.

**COPYRIGHT:** (C)2002,JPO

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-80823

(P2002-80823A)

(43)公開日 平成14年3月22日 (2002.3.22)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>  
C 0 9 K 3/00  
// C 0 8 K 3/22  
3/24  
C 0 8 L 101/00

識別記号

1 0 4

F I  
C 0 9 K 3/00  
C 0 8 K 3/22  
3/24  
C 0 8 L 101/00

テーマコード(参考)

1 0 4 Z 4 J 0 0 2

審査請求 有 請求項の数5 OL (全8頁)

(21)出願番号

特願2000-272901(P2000-272901)

(22)出願日

平成12年9月8日(2000.9.8)

(71)出願人 391054626

足立 吟也

兵庫県神戸市東灘区御影町御影字滝ヶ鼻  
1345-9

(71)出願人 300035250

増井 敏行

大阪府吹田市青山台1丁目2番C20-103  
号

(72)発明者 足立 吟也

兵庫県神戸市東灘区御影町御影字滝ヶ鼻  
1345番9号

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 紫外線遮断剤

(57)【要約】 (修正有)

【課題】 UV-A紫外線の遮断に有効な紫外線遮断剤を提供する。

【解決手段】 バンドギャップエネルギーが2.5～3.2 eVであり、かつその平均粒子径が1～500 nmの範囲にある微粒子からなる紫外線遮断剤。また微粒子が無機酸化物からなり、特に酸化カリウムに酸化チタン、酸化亜鉛、酸化鉄、酸化アルミニウム、酸化ニッケル、酸化コバルトの1種以上を0.005～30モル%複合化したものであり、さに固溶体である紫外線遮断剤。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】バンドギャップが2.5～3.2eVの範囲にあり、かつ平均粒径が1～500nmの範囲にある微粒子からなることを特徴とする紫外線遮断剤。

【請求項2】上記微粒子が無機酸化物からなることを特徴とする、請求項1に記載の紫外線遮断剤。

【請求項3】上記微粒子が酸化セリウム、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化ジルコニウム、酸化イットリウム、酸化ランタン、酸化ガドリニウム、酸化ルテチウム、酸化ケイ素、酸化マグネシウム、酸化タンゲステン、酸化スズ、酸化鉄、酸化アルミニウム、酸化ニッケル、酸化コバルト、チタン酸バリウム、チタン酸ストロンチウム、チタン酸カルシウム、セリウム酸バリウム、セリウム酸ストロンチウム、セリウム酸カルシウム、酸化ランタノイドアルミニウムから選ばれる1種または2種以上の酸化物、及び／又はこれらのうち2種以上を複合化した酸化物であることを特徴とする、請求項1ないし2のいずれかに記載の紫外線遮断剤。

【請求項4】上記微粒子が、酸化セリウムに酸化チタン、酸化亜鉛、酸化鉄、酸化アルミニウム、酸化ニッケル、酸化コバルトから選ばれる1種または2種以上を0.005～30モル%複合化したものである、請求項1ないし3のいずれかに記載の紫外線遮断剤。

【請求項5】上記微粒子が酸化セリウムと酸化チタン、酸化亜鉛、酸化鉄、酸化アルミニウム、酸化ニッケル、酸化コバルトから選ばれる1種または2種以上の酸化物の固溶体であることを特徴とする、請求項4に記載の紫外線遮断剤。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、化粧料、フィルム、プラスチックおよび塗料等に配合される紫外線遮断剤に関する。さらに詳細には、乳液、クリーム、ローション、ファンデーション、コンパクトパウダー、マニキュア、口紅、アイシャドウ、化粧水、整髪料等の化粧品用の化粧料、照明用カバー、電子基板及びEL等の電気・電子材料、自動車用内装パネル等の自動車部品、機械部品、食品および薬品等の包装や容器、繊維、看板、鋼板、プラスチック板、シート、農業用被覆資材、屋根、テント及び屋外倉庫等の屋外構築物、自動車、車両、船舶、航空機、家庭用電化製品、機械類、建築物外壁、橋梁、事務用品、眼鏡用レンズ、玩具、雑貨等に用いられるフィルム、プラスチック、塗料の劣化防止用紫外線遮断剤を提供する。

## 【0002】

【従来の技術】太陽光に含まれる紫外線には、180～280nmのUV-C、280～320nmのUV-B、320～400nmのUV-Aがある。このうち、UV-Cはオゾン層などに吸収されて地球の表面に到達しない。しかし、UV-BとUV-Aの紫外線はフィル

ムやプラスチック等の有機材料を劣化、侵食して、変色、光沢低下、亀裂、脆化させるのみならず、生体に対しても悪影響を及ぼす作用が強い。その防止法の一つとして、種々の有機系紫外線遮断剤や無機系紫外線遮断剤が開発されてきた。

【0003】有機系紫外線遮断剤としては、ベンゾフェノン系、パラアミノ安息香酸系、サリチル酸系、ケイ皮酸系、ベンゾトリアゾール系、シアノアクリレート系等の有機化合物が、フィルムやプラスチック、塗料や化粧料に配合した場合に無色かつ透明であるため汎用されているが、これらの有機化合物は、その大半がUV-Bに対して有効に機能するものの、UV-Aに対して効果的なものが極めて少ない。

【0004】一方、無機系紫外線遮断剤としては、従来より酸化チタン、酸化亜鉛、酸化鉄、酸化セリウム、酸化ジルコニウム、酸化アルミニウム等の金属酸化物が用いられている。しかしながら、例えば酸化チタンは、UV-B領域の紫外線に対しては効果的な紫外線遮断効果を示すものの、UV-A領域の紫外線に対しては効果が十分でない。また、酸化亜鉛は透明性が高く、UV-A領域の紫外線に対しては効果的な紫外線遮断効果を示すものの、UV-B領域の紫外線に対しては遮断効果が十分でないという問題がある。

【0005】これらの問題点の解決策として、上述の金属酸化物を微粒子化したものや複合化したもの等が多数提案されているが、これらを紫外線遮断剤として用いても、UV-B領域の紫外線は効率よく遮断するものの、UV-A領域の紫外線、とりわけ波長380nm以上の紫外線を完全に遮断することはできない。

## 【0006】

【発明が解決しようという課題】本発明の目的は、従来提案されている紫外線遮断剤に見られる問題点を解決し、紫外線、とりわけUV-A領域の紫外線を効率よく遮断する紫外線遮断剤ならびにその製造法を提供することである。

## 【0007】

【課題を解決するための手段・作用・効果】上記の課題を解決するために、本発明の紫外線遮断剤は、バンドギャップが2.5～3.2eVの範囲にあり、平均粒径が1～500nmの範囲にある微粒子であることを特徴とする。この構成によれば、バンドギャップ間遷移による紫外線吸収と、微粒子化による有効断面積の増加により、紫外線遮断効果が効率よく発揮される。さらに、平均1次粒子径を1～500nmにすることにより、可視光領域に光散乱が必要な場合と、逆に透明性が必要な場合のそれぞれに対応することが可能となる。

【0008】上記紫外線遮断剤を構成する微粒子は、バンドギャップが2.5～3.2eVの範囲にあり、平均粒径が1～500nmの範囲にあればいかなるものでもよく、特に限定されないが、日常の使用における耐熱

性、耐候性、安全性を鑑みた場合、好ましくは無機化合物が使用され、さらに好ましくは無機酸化物が使用される。

【0009】さらに前記無機酸化物としては、前述の条件が満たされていればいかなるものでもよく、これもまた限定されないが、例えば、酸化セリウム、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化ジルコニウム、酸化イットリウム、酸化ランタン、酸化ガドリニウム、酸化ルテチウム、酸化ケイ素、酸化マグネシウム、酸化タンゲステン、酸化スズ、酸化鉄、酸化アルミニウム、酸化ニッケル、酸化コバルト、チタン酸バリウム、チタン酸ストロンチウム、チタン酸カルシウム、セリウム酸バリウム、セリウム酸ストロンチウム、セリウム酸カルシウム、酸化ランタノイドアルミニウムから選ばれる1種または2種以上の酸化物が好ましく用いられる。

【0010】また、酸化セリウムに酸化チタン、酸化亜鉛、酸化鉄、酸化アルミニウム、酸化ニッケル、酸化コバルトから選ばれる1種または2種以上の酸化物を0.005～30モル%複合化した粒子は、UV-B領域の紫外線のみならず、UV-A領域の紫外線に対する遮断効果が大きくなることからさらに好ましく用いられ、さらにその構成を酸化セリウムに酸化チタン、酸化亜鉛、酸化鉄、酸化ニッケル、酸化コバルトから選ばれる1種または2種以上の酸化物を固溶した粒子は、上述の紫外線遮断効果がさらに大きくなることから特に好ましく用いられる。

【0011】わけても、酸化セリウムに酸化チタンを0.005～30モル%複合化した粒子は、紫外線遮断効果がさらに大きくなることからさらに好ましく用いられ、さらにその構成を酸化セリウムと酸化チタンの固溶体とすることにより、固溶量によりバンドギャップを制御することが可能となり、極めて高い紫外線遮断効果が得られるため特に好ましく用いられる。ここで、酸化セリウムと複合化する酸化物の配合量を0.005モル%よりも小さくすると、酸化セリウムのみの場合と比較して、紫外線遮断効果に大きな差異が認められず、また、30モル%よりも大きくすると、酸化セリウムとの固溶体の形成が極めて困難になる。

【0012】また、本発明の紫外線遮断剤の表面を、各種表面処理剤や、不定形及び／又は結晶性の無機化合物の1種または2種以上で被覆し、化粧料、フィルム、プラスチックおよび塗料等に配合の際しばしば問題となる、光・熱触媒活性を制止又は抑制したり、撥水性・親水性を付与したり、凝集防止、分散性の向上や使用感の向上、色の調節などを行ってもよい。

【0013】このときの表面処理剤としては、例えば、ペンタエリトリットやトリメチロールプロパンなどのポリオール系、トリエタノールアミン酢酸塩などのアルカノールアミン系、メチルハイドロジェンポリシロキサン、ジメチルポリシロキサン、トリメチルシロキケイ酸

などのシリコーン系、ステアリン酸アルミニウム等の金属セッケンなど、各種表面処理剤を使用できる。

【0014】また、粒子の表面を被覆する不定形及び／又は結晶性の無機化合物としては、化学的に安定なものであればいかなるものでも良く、特に限定されないが、例えば、バリウム、カルシウム、マグネシウム、ストロンチウム、ケイ素、ホウ素、アルミニウム、ガリウム、鉄、銅、銀、ニッケル、パラジウム、コバルト、スズ、モリブデン、タンゲステン、ジルコニウム、ハフニウム、亜鉛、チタン、マンガン、バナジウム、ニオブ、タンタル、アンチモン、ビスマス、ゲルマニウム、スカンジウム、イットリウム、原子番号57～71の希土類元素の各酸化物、水酸化物、複合酸化物や複合水酸化物、窒化物、オキシ窒化物、炭化物、炭酸塩、オキシ炭酸塩から選ばれる1種または2種以上の不定形または結晶性の化合物を使用できる。

【0015】前記無機化合物のうち、例えば酸化亜鉛のバンドギャップは約3.2eV、酸化チタンのバンドギャップはルチル型が約3.0eV、アナターゼ型が約3.2eVであり、酸化セリウムは約3.1eVである。従って、これらから選ばれるものを使用すれば、紫外線遮断効果が大きくなる効果がある。さらに、これらどうしやこれらに他の酸化物を複合化及び／又は固溶し、バンドギャップの値を2.5～3.0eVの間に調節すれば、UV-A紫外線に対する遮断効果がさらに大きくなる。

【0016】また、上記紫外線遮断剤を不定形または結晶性の窒化ホウ素あるいはオキシ窒化ホウ素で被覆した構成とすることにより、紫外線遮断効果、触媒活性を制止又は抑制する効果に加え、滑沢性、分散性が向上する効果がある。さらに、紫外線遮断剤が着色している場合、これらの化合物で被覆することで白色にする効果もある。なお、このときの窒化ホウ素またはオキシ窒化ホウ素、あるいはこれらの混合物の形態としては、不定形、結晶形に加え、フラーレンのような形をし、タマネギのような層状構造をもつバッキーオニオン型粒子も含まれる。

【0017】ここで、本発明における不定形とはアモルファス及び／又はガラス及び／又は乱層構造を意味する。表面を被覆する無機化合物層を不定形化することで、製造時の熱処理温度を低温化できるという効果がある。

【0018】さらに、本発明の紫外線遮断剤を表面被覆する際の形態としては、単一化合物を層状に被覆しても良いし、複数の化合物の混合物を層状に被覆しても良い。また、被覆層は1層または2層以上の構成とすることができます。2層以上の構成とする場合、各種表面処理剤や、無機化合物の組み合わせは任意に設定でき、何ら制限を受けない。また、無機化合物の結晶形態としては結晶、ガラス、アモルファスのいずれでもよい。

【0019】以下に、本発明の複合微粒子の好適な態様について、粒子のバンドギャップエネルギーの点から詳細に説明する。

【0020】本発明の紫外線遮断剤において用いられる微粒子は、UV-AからUV-Bの紫外線全域において遮断性を有することが必要である。一般に、本発明のような無機系紫外線遮断剤の場合、紫外線の遮断は紫外線の散乱と吸収によりなされる。

【0021】光の散乱は粒径に依存し、本発明の紫外線遮断剤の粒径範囲においては、主としてレイリー散乱とミー散乱がおこる。光の波長が粒子径とほぼ等しい領域においてはミー散乱が起り、粒子径が紫外線の波長の約1/2付近で最大となる。従って、散乱により波長280～400nmの紫外線を防御するためには、粒子径を140～200nmに制御すればよいことになる。このとき粒子の屈折率が大きいほど散乱の効果が大きくなる。

【0022】しかしながら、本発明の紫外線を高い透明性が要求されるような化粧料、フィルム、プラスチックおよび塗料等に配合する場合、散乱の効果が大きくなる粒径範囲では、紫外光のみならず可視光をも散乱してしまうため、結果として可視光領域の透明性が損なわれてしまう。

【0023】従って、紫外線遮断剤の粒径は特に限定されるものではないが、例えば、紫外線遮断剤を配合する化粧料、フィルム、プラスチック、塗料等に透明性が要求される場合、紫外線遮断剤の粒子径を1～500nm、好ましくは1～100nm、さらに好ましくは1～50nmとするのが良い。その理由は粒子径が1nm未満では合成や取り扱いが極めて困難になり、また50nmを超えると散乱が大きくなり、可視光領域の光に対する透明性を得ることが極めて困難になるからである。

【0024】とりわけ、紫外線遮断剤粒の粒径を波長の約1/10以下、すなわち50nm以下に制御すると、光の散乱はレイリー散乱になり、その散乱能は小さくなるため透明性が著しく向上する。しかし、同時に紫外光に対する散乱能も低下してしまうため、380nm以上の紫外光に対する散乱の効果がほとんど得られない。従ってこのような場合には紫外線を吸収により遮断する。

【0025】無機化合物における紫外線の吸収は、主に半導体化合物の励起子吸収によるものであり、このエネルギーに相当するものがバンドギャップである。従って、バンドギャップエネルギーがちょうど紫外光領域の波長に相当する化合物が有效地にその性質を示す。

【0026】即ち、半導体化合物は、価電子帯と伝導帯が連続でないため、両準位間のエネルギー差であるバンドギャップエネルギー以上のエネルギーに相当する波長の光を吸収する。例えは酸化亜鉛はバンドギャップエネルギーが3.2eVであり、390nm以下の波長の光を吸収する。無機系の紫外線遮蔽剤が紫外線を吸収する

性質は、そのバンドギャップエネルギーが紫外線の波長領域にあるためである。

【0027】しかしながら、バンドギャップは吸収の始まる波長に相当するため、紫外可視吸収スペクトルを測定すると、実際にはバンドギャップエネルギーに相当する波長の光についてはある程度の吸収は起こるもの、完全には吸収されない。そして、バンドギャップに相当する光の波長よりも短くなるに従いその吸収は次第に大きくなり、やがて完全な吸収が起こるようになる。

【0028】従って、長波長紫外線であるUV-Aを完全に遮断するためには、バンドギャップエネルギーを3.2eVよりも小さくし、400nm以下の波長の光を完全に吸収させる必要がある。これらの点から本発明の紫外線遮断剤において、微粒子のバンドギャップエネルギーは、2.5～3.2eVであるのが好ましい。ここで、バンドギャップを2.5eVよりも小さくしてしまうと、粉体の吸収が可視光領域にも及ぶため着色が強くなり、化粧料、フィルム、プラスチックおよび塗料等への配合が制限されるため好ましくない。

#### 【0029】

【発明の実施の形態】本発明によれば、紫外線遮断剤をバンドギャップが2.5～3.2eVの範囲にあり、かつ平均粒径が1～500nmの範囲にある微粒子にすることにより、従来提案されている紫外線遮断剤に見られる問題点を解決し、紫外線、とりわけUV-A領域の紫外線を効率よく遮断する紫外線遮断剤が提供される。以下、本発明を具体的に説明する。

【0030】本発明による紫外線遮断剤は、UV-BからUV-A領域のほぼ全域にわたる紫外線領域の光透過を実質的に遮断する特性を有する。

【0031】上記特性において、「UV-BからUV-A領域のほぼ全域にわたる紫外線領域の光線の透過を実質的に遮断する」なる語は、波長280～400nmの紫外線領域の光線を完全に遮断する場合のみならず、該紫外線領域の光線の遮断率を少なくとも60%以上、好ましくは70%以上、さらに好ましくは80%以上、特に好ましくは90%以上遮断する場合も包含する意味で用いるものである。

【0032】本発明において得られる紫外線遮断剤粒子の形態は特に限定されず、球状、針状、柱状、多面体形、多孔体、中空形等、用途に応じて粒子の形態を変化させることができるが、分散性や均一性を高くする理由から球状粒子や球状中空粒子とすることが望ましい。

【0033】本発明の紫外線遮断剤は、すでに公知である以下の製造方法により容易に製造できる。即ち、沈殿法（共沈法）、均一沈殿法、水熱合成法、加水分解法、アルコキシド法、マイクロエマルション法、エマルジョン法、噴霧熱分解法等の液相法や、化学気相輸送法、スパッタ法、ガス中蒸発法、レーザー合成法、気相反応法等の気相法、原料粉末を混合し、これを非酸化性あるいは

は酸化性雰囲気下で加熱焼成して反応させる固相法など、各種の方法で製造することが出来る。

【0034】前項に記載の方法のうち、比較的合成が簡便であり、また大量合成がしやすい方法が好ましく用いられ、わけても微粒子合成に有利な沈殿法（共沈法）、水熱合成法、アルコキシド法、ガス中蒸発法、噴霧熱分解法が好ましく用いられる。例えば、沈殿法（共沈法）は、無機化合物塩の水溶液にアンモニア水などの沈殿剤を添加して沈殿を析出させる。水熱合成法は、原料物質を水などの溶媒に溶解したり、沈殿法により得られた沈殿を溶媒に分散後、耐圧容器中で加熱し、反応や結晶化を行わせる。アルコキシド法は、金属アルコキシドのアルコール溶液を加水分解する。ガス中蒸発法は、不活性ガス中で金属粉末を瞬時に蒸発させ、生成した金属超微粒子を酸素、窒素、アンモニア、水素ガス等と反応させる。噴霧熱分解法は、金属塩水溶液などを高温雰囲気中に噴霧し、瞬時に分解焼成する。統いて、これらの方法等により得られた粒子を必要に応じて洗浄、乾燥する。さらに必要ならば非酸化性または酸化性雰囲気下で焼成することにより該紫外線遮断剤を得る。

【0035】前記無機化合物の原料物質としては、例えば、金属の水酸化物、炭酸塩、酢酸塩、クエン酸塩、ホウ酸塩、硝酸塩、塩化物、硫酸塩、硝酸アンモニウム塩、クエン酸、ホウ酸、尿素、シュウ酸、アルコキシド、アセチルアセトナト錯体、及び各種有機金属化合物等が用いられる。

【0036】また、上記沈殿剤としては、例えば、水、シュウ酸、ホウ酸、シュウ酸アンモニウム、アンモニア、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸アンモニウム、炭酸水素ナトリウム、尿素、炭酸ナトリウムの水またはアルコール溶液、アンモニアガス、炭酸ガス、硫化水素ガス等が用いられる。

【0037】上記溶媒としては、水、炭素数1以上のアルコールや各種有機溶媒、例えばメタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、ヘキサノール、ヘキサン、シクロヘキサン、リグロイン、ペンタン、シクロペンタン、ベンゼン、トルエン、フェノール、テトラヒドロフラン、ピリジン、ジエチルエーテル、アセトン、およびこれらの混合物を用いることができるが、好ましくは安価で入手容易な水が用いられる。

【0038】上記紫外線遮断剤粒子の分散には通常超音波分散装置が用いられるが、このほかにマグネティックスターラーやホモジナイザー等の攪拌機を用いても良い。また、溶媒を蒸発させる場合は、自然蒸発、加熱蒸発のほかに、恒温乾燥器やロータリーエバポレーター等を用いる乾燥や、あるいは凍結乾燥や超臨界乾燥を行っても良い。

【0039】上記粒子の洗浄は、水、炭化水素、アルコール、アセトン、石油エーテル等により行うことができ

る。洗浄手段は遠心分離、濾別、デカンテーションを繰り返すか、セラミックフィルターや限外ろ過膜を使った微粉洗浄装置でもよい。また、粒子の乾燥は室温による自然乾燥、あるいはオーブン等を用いた加熱乾燥により乾燥する。このときに真空乾燥装置、凍結乾燥装置やスプレードライヤーなどを用いても良い。

【0040】また、上記非酸化性雰囲気としては、例えば、窒素、水素、塩素、アンモニア、硫化水素、アルゴン、ヘリウム等のガス雰囲気、あるいは真空中等を意味し、このときの酸素分圧はガスの全圧に対して0.01%以下にするのが望ましい。一方、酸化性雰囲気とは、例えば酸素、空気、およびこれらを含有するガス雰囲気を意味する。このときの処理温度は室温～1000℃の範囲の任意の温度で行うことができるが、粒子の凝集や成長を抑えるには、室温～600℃で行うことが望ましい。また、室温以下では反応速度の減少や反応に必要な活性化エネルギーを越えることができないことにより、目的とする紫外線遮断剤粒子の生成効率が著しく低下し、他方600℃以上では粒子間の焼結や粒成長が起こる。

【0041】上記焼成処理は、非酸化性または酸化性雰囲気下で行われるが、非酸化性雰囲気下で焼成した場合は、その後酸化性雰囲気下で再び焼成してもよい。この際の焼成温度は室温～700℃、好ましくは室温～300℃であり、昇温速度は500℃／時間以下、好ましくは1000℃／時間で行い、また焼成時間は30分～12時間、好ましくは1～3時間とする。焼成温度、焼成時間及び昇温時間は、焼成処理による凝集、粒成長、焼結が起こりやすくならないよう、その上限及び下限値を定めることが望ましいといえる。

【0042】本発明の紫外線遮断剤を表面被覆する場合、表面を被覆する物質の量は、原料の混合比、反応温度や反応時間を変化させることにより、紫外線遮断剤微粒子に対して任意の割合で制御することができるため、特に限定されるものではないが、得られた複合粒子における表面被覆物質のモル分率が1～50モル%になるよう調節するのが望ましい。その理由は、50%以上のモル分率を選択することで、高い紫外線遮断効果が得られにくくなり、他方、1%以下のモル分率を選択することで、触媒活性の抑制や滑沢性の向上、色の調節等が困難になるからである。

【0043】本発明の紫外線遮断剤を表面被覆する場合、表面を被覆する物質の厚さは、例えば、原料濃度、反応温度、反応時間、被覆する物質の種類等によって変化する。この厚さも特に限定されるものではないが、高い紫外線遮断効果、触媒活性の抑制、及び優れた滑沢性を同時に達成するために0.1～20nmに調整することが望ましい。

【0044】このようにして、UV-BからUV-A領域のほぼ全域にわたる紫外線の透過を実質的に遮断す

る、とりわけUV-A領域の紫外線を効率よく遮断する紫外線遮断剤を簡便に得ることができる。

【0045】本発明による紫外線遮断剤の用途としては、特に制限するものではなく、紫外線の遮断を必要とするいずれの用途でも使用できるが、例えば、日焼け止めを目的とした紫外線カット化粧品、紫外線防止フィルム、耐紫外線用プラスチック、耐紫外線用塗料等に使用することができる。なかでも日焼け止め化粧料や紫外線劣化防止用フィルムに好適に使用される。

【0046】本発明の紫外線遮断剤を、例えば、化粧料、フィルム、プラスチック、塗料等に配合すれば、UV-BからUV-A領域のほぼ全域にわたり優れた紫外線遮断効果を示す。

【0047】この際の紫外線遮断剤の配合量は特に限定されるものではないが、好ましくは0.1～80重量%が配合される。この配合量が0.1重量%未満では、実質的に紫外線遮断能を付与することが難しく、また、含有量が80重量%を超えると、逆に、十分過ぎるほどの紫外線遮断能を有するが、過剰に添加されることになって紫外線遮断剤が有効に使用されず、原料に無駄が生じるからである。

【0048】さらに、本発明の紫外線遮断剤は粒子そのままの形態で、例えば、化粧品、フィルム、プラスチック、及び塗料等に配合することが出来るだけでなく、ペースト状、スラリー状、分散液状などの各種形態で配合することが出来る。

【0049】本発明の紫外線遮断剤を配合した化粧料は透明性が高く、優れた紫外線遮断効果を発揮する。化粧料の剤型としては、例えば、乳液、クリーム、ローション、ファンデーション、コンパクトパウダー、マニキュア、口紅、アイシャドウ、化粧水、整髪料等に用いることができ、日焼け止め化粧料として用いるのが好ましい。

【0050】さらに、化粧料に配合する場合、本発明の紫外線遮断剤を、その効果を妨げない範囲でさらに表面処理したもの用いても良い。表面処理としては、例えば、アミノ酸処理、コラーゲン処理、レシチン処理、トリグリセライド処理、シリコーン処理、金属石鹼処理、キチン・キトサン処理等が挙げられる。

【0051】本発明の紫外線遮断剤を化粧料に用いる場合、例えば、分散剤、界面活性剤、油剤、ゲル化剤、高分子、保湿剤、美容成分、色素、防腐剤、粉体、香料等の添加剤を本発明の効果を妨げない範囲で使用することができる。

【0052】また、本発明による紫外線遮断剤をフィルムに配合し、これを表面保護用途に使用することにより、フィルムより下層にある接着剤、プラスチック板、木板、鋼板及び染料、顔料等の着色剤等は、紫外線から保護されるため長期間に亘って、使用することができる。

【0053】さらに、本発明による紫外線遮断剤を配合したプラスチックやフィルム、塗料としては、例えば、照明用カバー、電子基板及びEL等の電気・電子材料、自動車用内装パネル等の自動車部品、機械部品、食品および薬品等の包装や容器、繊維、看板、鋼板、プラスチック板、シート、農業用被覆資材、屋根、テント及び屋外倉庫等の屋外構築物、自動車、車両、船舶、航空機、家庭用電化製品、機械類、建築物外壁、橋梁、事務用品、眼鏡用レンズ、玩具、雑貨等が例示されるが、紫外線遮断性が必要とされるものであれば、いかなるフィルム、プラスチック、塗料等にも使用可能である。

【0054】前記プラスチックやフィルム、および塗料の原料となる樹脂としては、熱可塑性樹脂や熱硬化性樹脂が用いられる。熱可塑性樹脂としては、例えば含フッ素樹脂、アクリル樹脂、ポリアミド樹脂、塩化ビニル樹脂、ポリカーボネイト樹脂、オレフィン系樹脂、エポキシ樹脂、ポリアセタール樹脂、ポリエステル樹脂、ポリエーテルイミド樹脂、ポリエーテルスルホン酸樹脂、ポリエーテルエーテルケトン樹脂、ポリフェニレンスルfonyl樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリアリレート樹脂、ポリエレンテレフタレート樹脂、ポリエチレンナフタレート樹脂、ポリメチルベンゼン樹脂、ABS樹脂、酢酸ビニル樹脂、およびポリエチレン樹脂等があり、なかでも比較的高温で加熱成形できる含フッ素樹脂、アクリル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリカーボネイト樹脂、ポリエステル樹脂が好ましい。

【0055】さらに熱硬化性樹脂としては、例えば、メラミン樹脂、フェノール樹脂、ユリア樹脂、フラン樹脂、アルキッド樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ジアリルフタレート樹脂、エポキシ樹脂、ケイ素樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリイミド樹脂、ポリパラバン酸樹脂等が用いられ、なかでもエポキシ樹脂、ジアリルフタレート樹脂、ポリイミド樹脂が好ましい。

【0056】本発明の紫外線遮断剤を配合する塗料とは、特に規定するものではなく、いずれの塗料でも良いが、塗装法による分類のうち、常温乾燥塗料及び焼付け塗料が好ましく使用される。

【0057】また、本発明の紫外線遮断剤に加えて、有機系紫外線吸収剤を製品や環境の汚染等、その使用に起因する問題点を生じない範囲で微量添加し、本発明の紫外線遮断剤と有機系の紫外線遮断剤を併用することにより両者の利点を同時利用できるようにしてもよい。この場合の有機系紫外線遮断剤としては、例えば、サリチル酸系、ベンゾフェノン系、ベンゾトリアゾール系あるいはシアノアクリレート系、4-ターシャリブチル-4'、-メトキシベンゾイルメタン等の各種紫外線遮断剤などがあげられる。具体例として、サリチル酸系紫外線遮断剤としては、サリチル酸オクチル、サリチル酸ホモメンチル、サリチル酸メチル等がある。ベンゾフェノン系紫外線遮断剤としては、ヒドロキシベンゾフェノン、テト

ラヒドロキシベンゾフェノン、ヒドロキシメトキシベンゾフェノンスルホン酸、ヒドロキシメトキシベンゾフェノンスルホン酸ナトリウム、ヒドロキシメトキシベンゾフェノン、オキシベンゾン等がある。ベンゾトリアゾール系紫外線遮断剤としては、2-(2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-5-ターシャリップチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-3-5-ジターシャリップチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール等がある。シアノアクリレート系紫外線遮断剤としては、2-エチルヘキシル-2-シアノ-3, 3-ジフェニルアクリレート、エチル-2-シアノ-3, 3-ジフェニルアクリレート等がある。

#### 【0058】

【物性の測定法】紫外線遮断剤の粉末X線回折測定  
 ((株)マックサイエンス社製、M18XHFSHA型)を行い生成相を同定し、高分解能透過型電子顕微鏡((株)日立製作所製 H-9000型)で超微粒子を観察し、平均粒子径を1次粒子の数平均粒子径で算出した。  
 【0059】紫外線遮断剤のバンドギャップエネルギーE<sub>g</sub>は紫外可視分光光度計((株)島津製作所製、UV-2200型、積分球付き)により、波長200~800nmの反射スペクトルを測定し、吸収係数αを求め、以下の関係式から算出した。

$$\alpha h\nu = A (h\nu - E_g)^n$$

ここで、hはプランク定数、νは振動数、Aは定数である。nはバンドギャップ遷移が直接型の場合は1/2、間接型の場合は2となる。E<sub>g</sub>はhνを横軸に、(αhν)<sup>1/n</sup>を縦軸にプロットして得られた直線部分の外挿と、横軸との切片から求められる。

【0060】紫外線遮断性も紫外可視分光光度計を用いて測定した。ひまし油5.0gとクリアラッカー7.0gの混合液に、紫外線遮断剤3重量%を分散させる。この液を透明石英板に40μmの厚さに塗布し、200~500nmの波長の光を連続照射し、波長300nmおよび400nmの光透過率を測定して、紫外線遮断性の評価基準とした。

#### 【0061】

【実施例】以下に実施例をあげて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0062】(実施例1)イソプロピルアルコール100ミリリットルに塩化セリウム7水和物を1g溶解した溶液と、イソプロピルアルコール10ミリリットルにチタンイソプロポキシドを0.08g溶解した溶液を混合し、これを5%アンモニア水100ミリリットルに加えて沈殿を得た。次いでこの沈殿ゲルを遠心分離により回収し、洗浄後恒温乾燥器を用いて80℃で一晩乾燥して紫外線遮断剤粉末を得た。

【0063】このようにして得られた紫外線遮断剤粉末

のX線回折測定を行なったところ、図1に示すように、立方晶萤石型構造に帰属される回折パターンのみ観察された。EPMA分析、および蛍光X線分析によりチタンの特性X線を検出したことから、酸化セリウムと酸化チタンとの固溶体が生成していた。

【0064】図2は実施例1により得られた紫外線遮断剤の光反射率に関する測定結果を示すものであり、この図から本発明の紫外線遮断剤はUV-BからUV-A領域のほぼ全域にわたり優れた吸収能を有することが明らかとなっている。さらに、本発明で得られた紫外線遮断剤は強い凝集がおこっておらず、極めて分散性に優れるものであった。

【0065】(実施例2)実施例1と全く同様にして得られた紫外線遮断剤粒子を、酸化セリウムの5.2倍のモル量に相当するホウ酸を溶解させた水溶液に投入し、超音波分散器を用いて分散させた後、ローダリーエバボーレーターを用いて溶媒の留去を行なった。得られた粉末を50℃で真空乾燥した後、アンモニアガス中で50℃、6時間の加熱処理を行なった。その後空気中、500℃で3時間焼成し、脱イオン水で10回、次いでエタノールで1回洗浄し、自然乾燥して紫外線遮断剤粉末を得た。

【0066】このようにして得られた紫外線遮断剤粉末のX線回折測定を行なったところ、立方晶萤石型構造の回折パターンに加え、2θ=20~25°に乱層構造の窒化ホウ素に特有の回折パターンが観察された。さらに、透過型電子顕微鏡観察を行なったところ、紫外線遮断剤粒子の表面が不定形のオキシ窒化ホウ素により均一に覆われている様子が観察された。

【0067】(実施例3)四塩化チタン5.5gと、塩化セリウム7水和物216gを溶解した塩酸溶液1リットルに10%アンモニア水1リットルを加えて沈殿を得た。次いでこの沈殿ゲルを遠心分離により回収し、洗浄後恒温乾燥器を用いて80℃で一晩乾燥して紫外線遮断材粉末を得た。

【0068】このようにして得られた紫外線遮断粉末のX線回折測定を行なったところ、実施例1と同様、立方晶萤石型構造に帰属される回折パターンのみ観察された。EPMA分析、および蛍光X線分析によりチタンの特性X線を検出したことから、酸化セリウムと酸化チタンとの固溶体が生成していた。

#### 【0069】

【比較例】(比較例1)市販のルチル型酸化チタンを用い、第58項から第60項に記載の方法により、バンドギャップエネルギーおよび紫外線遮断性をそれぞれ評価した。ただし、可視光透明性が実施例1~3で得られた紫外線遮断剤とほぼ等しくなるようにするために、紫外線遮断性および可視光透明性評価用の薄膜試料に配合するルチル型超微粒子酸化チタンの配合量を1重量%とした。

【0070】(比較例2)市販の酸化亜鉛を用い、第58項から第60項に記載の方法により、バンドギャップエネルギーおよび紫外線遮断性をそれぞれ評価した。可視光透明性が実施例1~3で得られた紫外線遮断剤とほぼ等しくなるようにするため、紫外線遮断性および可視光透明性評価用の薄膜試料に配合する超微粒子酸化亜鉛の配合量を2重量%とした。

\* 【0071】実施例1~3で製造した紫外線遮断剤、並びに比較例1~2の紫外線遮断剤について、第58項から第60項に記載の方法により、バンドギャップエネルギーおよび紫外線遮断性をそれぞれ評価した結果を表1に示す。

#### 【0072】

#### \* 【表1】

試料	粒子径 nm	バンドギャップ eV	紫外線遮断性	
			透過率 (%)	
			300 nm	400 nm
実施例1	8	2.9	0.2	35
実施例2	10	2.8	0.1	30
実施例3	9	3.0	0.3	38
比較例1	30	3.1	0.5	64
比較例2	20	3.2	0.8	56

【0073】以上より、本発明の紫外線遮断剤は、紫外線、とりわけUV-A領域の紫外線の遮断効果に優れ、化粧料、フィルム、プラスチックおよび塗料に配合することにより、紫外線による劣化や変質の防止に極めて有効である。

#### 【図面の簡単な説明】

20 【図1】実施例1で製造した紫外線遮断剤のX線回折図である。

【図2】実施例1で製造した紫外線遮断剤の紫外線吸収効果を示す曲線図である。

【図1】

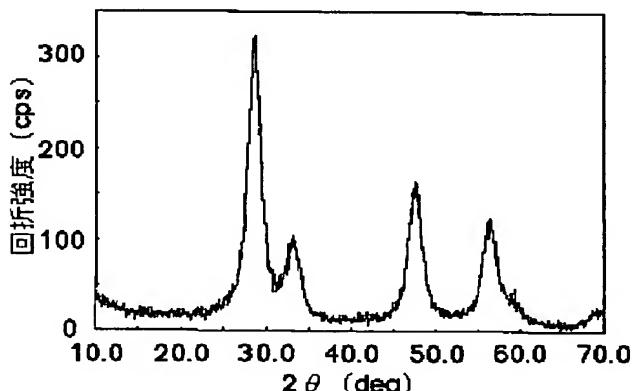


図1

【図2】

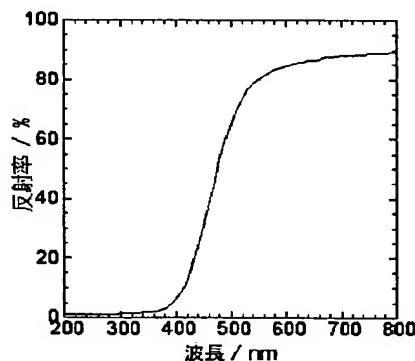


図2

フロントページの続き

(72)発明者 増井 敏行

大阪府吹田市青山台1丁目2番C20-103  
号

F ターム(参考) 4J002 AA001 AA011 DE096 DE097

DE107 DE117 DE137 DE147

DE186 FA057 FD056 GA01

GG00 GH01 GL00 GN00 GP00

GO00

BEST AVAILABLE COPY